

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-144667

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
H01L 21/304

(21)Application number : 08-320914

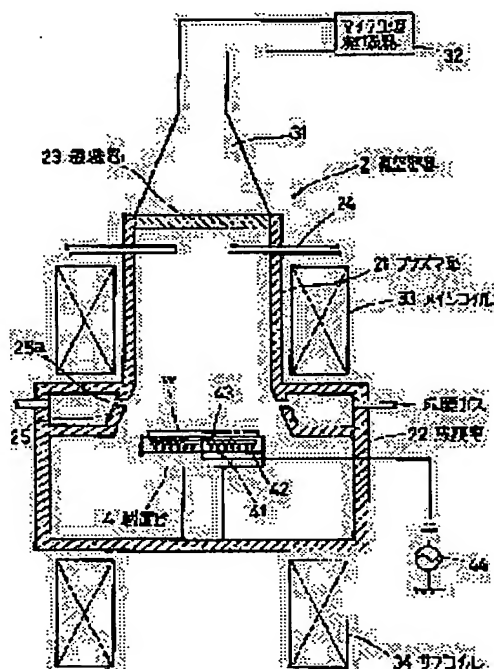
(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 14.11.1996

(72)Inventor : AKAHORI TAKASHI
ISHIZUKA SHUICHI
TOZAWA MASANORI
NAKASE RISA
SAITO MASAHIDE

(54) PLASMA TREATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lessen the particles in a vacuum vessel to stably treat a substrate with a plasma.**SOLUTION:** In a plasma treating apparatus, after ending of a film forming process, a cleaning gas is introduced and converted into a plasma to remove a CF film deposited to the interior of the vacuum vessel 2. Then a CF type gas e.g. C₄F₈ gas is introduced at a rate of 60sccm and plasma gas e.g. Ar gas is introduced at a rate of 1.50sccm at a pressure of 0.2PA and microwave power of 2700kW to form a CF type pre-coat film on the inner wall of the vessel 2. Then a film forming process is made, thus the particles are suppressed, since the pre-coat film is little reacts with the film forming gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3323764

[Date of registration]

28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-144667

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁶H 0 1 L 21/31
21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/31
21/304

C

3 4 1 D

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-320914

(22) 出願日 平成8年(1996)11月14日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 赤堀 孝

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72) 発明者 石塚 修一

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(74) 代理人 弁理士 井上 俊夫

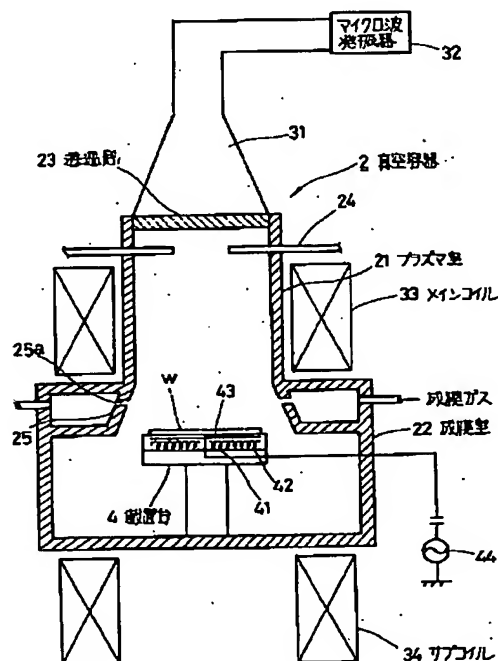
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 真空容器内部のパーティクルを低減し、被処理基板に対して安定したプラズマ処理を行なうこと。

【解決手段】 プラズマ処理装置において、成膜処理が終了した後、クリーニングガスを導入し、クリーニングガスをプラズマ化することにより真空容器2の内部に付着したCF膜を除去するクリーニングを行なう。この後CF系のガス例えばC、F、ガスを60 s c c mの流量で導入すると共に、プラズマガス例えばArガスを150 s c c mの流量で導入することにより、圧力0.2 Pa、マイクロ波電力2700 kWの条件下でブリコートを行なう。このようにすると、真空容器2の内壁面がCF系の膜よりなるブリコート膜で覆われる。この後成膜処理を行なうと、ブリコート膜は成膜ガスとは反応しにくいのでパーティクルの発生が抑えられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理基板の載置台が内部に設けられた真空容器内において、処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板に対してプラズマ処理を行なうためのプラズマ処理方法において、クリーニングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記真空容器内部に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、次いでプリコートガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記真空容器の内壁にプリコート膜を成膜するプリコート工程と、続いて処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板に対してフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体ウエハなどの被処理基板に対してプラズマ処理を行うプラズマ処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の配線パターンとしては主にアルミニウム配線が用いられ、これを絶縁するための層間絶縁膜としてはSiO₂膜やSiOF膜が用いられており、これらの形成方法としては膜質が良好なことから、例えばマイクロ波と磁界とを組み合わせたECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ処理が用いられる傾向にある。

【0003】このECRプラズマ処理を行うプラズマ処理装置の一例を図1に挙げると、真空容器10のプラズマ生成室1A内に例えば2.45GHzのマイクロ波を導波管11を介して供給すると同時に、所定の大きさ例えば875ガウスの磁界を電磁コイル12により印加して、マイクロ波と磁界との相互作用（共鳴）により例えばArガスやO₂ガス等のプラズマガスや、成膜室1B内に導入された反応性ガス例えばSiH₄ガスをプラズマ化し、このプラズマによりSiH₄ガスの活性種を形成してAlN（窒化アルミニウム）製の載置台13上に載置された半導体ウエハW表面に薄膜を形成するようになっている。

【0004】このようなプラズマ処理装置では、SiO₂膜等の成膜処理を行うと真空容器10の壁面や載置台13の周辺にもこれらの膜が付着してしまうが、成膜処理が進みこの膜の膜厚がある程度の厚さになると付着した膜が剥がれてパーティクルの原因となることから、SiO₂膜等の成膜処理を行った後、これらの付着した膜を除去するために所定のクリーニングが行われている。

【0005】例えばSiO₂膜等を除去するためのクリーニングは、例えばウエハWを12枚成膜する毎に例えば20分程度行われており、クリーニングガスとしてC

F、ガスやNF₃ガスなどのF系のガスを真空容器10内に導入し、このガスをプラズマにより活性化させ、この活性種を付着した膜に反応させて除去している。

【0006】そしてクリーニングを終了した後、真空容器10の内壁に残存しているパーティクルの飛散を防ぐ等のため所定のプリコートが行なわれている。このプリコートは真空容器10の内壁にプリコート膜を成膜するものであるが、例えばSiO₂膜等の成膜処理の場合には、プリコート膜はSiO₂膜やSiF₄膜等により形成されている。

【0007】

【発明が解決しようとしている課題】ところでSiO₂膜は誘電率が「4」程度、SiOF膜は誘電率が「3.5」程度であるが、近年高速デバイスの要求が高まり、これにより誘電率の低い層間絶縁膜が要求されている。そこでこのような誘電率が低い層間絶縁膜として、「2.5」以下の誘電率を達成し得る、フッ素添加カーボン膜（以下CF膜という）が注目されている。

【0008】このCF膜も上述のプラズマ処理装置により成膜できるが、CF膜の成膜処理の際に、プリコート膜をSiO₂膜やSiF₄膜等により形成すると、プリコート膜とCF膜の原料ガス例えばC、F₂ガス等のCF系のガスとが反応してパーティクルが発生しやすいという問題があり、CF膜を成膜処理する際のプリコートには未知な部分が多い。

【0009】本発明はこのような事情のもとになされたものであり、その目的は真空容器の内部のパーティクルを低減することにより、被処理基板に対して安定した成膜処理を行なうことができるプラズマ処理方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このため本発明は、被処理基板の載置台が内部に設けられた真空容器内において、処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板に対してプラズマ処理を行なうためのプラズマ処理方法において、クリーニングガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記真空容器内部に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、次いでプリコートガスをプラズマ化し、そのプラズマにより前記真空容器の内壁にプリコート膜を成膜するプリコート工程と、続いて処理ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板に対してフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、を含むことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のプラズマ処理方法の一実施の形態について説明する。先ず本発明方法が実施されるプラズマ処理装置の一例について図1により説明する。このプラズマ処理装置はECR（電子サイクロトロン共鳴）を用いた装置である。図中2は例えばアルミニウム等により形成された真空容器であり、この真空容器

2は上方に位置してプラズマを発生させる円筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21より内径の大きい円筒状の成膜室22とからなる。

【0012】この真空容器2の上端面はマイクロ波を透過するための透過窓23により構成されている。透過窓23の上面にはプラズマ室21内に例えば2.45GHzのマイクロ波を供給するための導波管31が設けられており、この導波管31の他端側にはマイクロ波発振器32に接続されている。この例では導波管31とマイクロ波発振器32とにより高周波供給手段が構成されている。

【0013】プラズマ室21を区画する側壁の外周囲には、これに接近させて磁界形成手段としてリング状のメインソレノイドコイル33（以下メインコイル33という）が配置されており、プラズマ室21に例えば上方から下方に向かう例えば875ガウスの磁界を形成し得るようになっている。また成膜室22の底壁の下方側にはリング状のサブソレノイドコイル34（以下サブコイル34という）が配置されている。

【0014】またプラズマ室21を区画する側壁には、その周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル24が設けられている。このノズル24には図示しないプラズマガス源及びクリーニングガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にプラズマガスやクリーニングガスを均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル24は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0015】一方成膜室22内には、その上部側に成膜室22室内に成膜ガスやブリコートガスを導入するためのガス吹き出し口25aが形成されたリング状のガスリング25が設けられており、このガスリング25には図示しない成膜ガス源やブリコートガス源が接続されている。また成膜室22内のほぼ中央には被処理基板例えば半導体ウエハW（以下ウエハWという）を載置するための載置台4が昇降自在に設けられている。この載置台4は、例えばアルミニウム等により形成された本体41にヒータを内蔵したセラミックス体42を設けてなり、載置面は静電チャックとして構成されている。さらに載置台4のセラミック静電チャック42にはウエハWにイオンを引き込むためのバイアス印加のための電極43を内蔵し、電極43にはプラズマ引込み用の例えば高周波電源44が接続されている。さらにまた成膜室22の底部には、図示しない排気口が形成されている。

【0016】次に上述の装置にて実施される本発明のプラズマ処理方法について説明する。まずCF膜の成膜処理工程について説明すると、図示しないロードロック室から例えば表面にアルミニウム配線が形成されたウエハWを搬入して載置台4上に載置する。続いて真空容器2の内部を所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノ

ズル24からプラズマ室21内へプラズマガス例えばArガスを150sccmの流量で導入すると共に、ガスリング25から成膜室22内へ成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えばプロセス圧力0.2Paに維持し、かつ載置台4に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台4の表面温度を320℃に設定する。

【0017】マイクロ波発振器32からの2.45GHzの高周波（マイクロ波）は、導波管31を搬送されて透過窓23を透過してプラズマ室21内に導入される。このプラズマ室21内には、メインコイル33とサブコイル34により発生したミラー磁界が875ガウスの強さで印加されており、この磁界とマイクロ波との相互作用で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。

【0018】プラズマ室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC、F、ガス及びC、H、ガスを活性化させて活性種を形成する。一方ウエハW上に輸送された活性種はCF膜として成膜されるが、その際プラズマ引込み用のバイアス電圧により、ウエハWに引き込まれたArイオンが、スパッタエッチング作用によりウエハW表面のパターン上の角部に成膜したCF膜を削り取り、間口を広げながら、パターン溝底部からCF膜を成膜し、凹部にボイドなくCF膜が埋め込まれる。

【0019】続いて成膜処理工程の後に行なわれる行われるクリーニング工程について説明する。ウエハWに対して所定の成膜処理を行なうと、例えば載置台4表面のウエハWの周辺や載置台4の外周囲部分、ガス吹き出し口25a周辺等の成膜ガスが到達する場所にもCF膜が付着してしまう。クリーニングとはこのように真空容器2の内部に付着したCF膜を除去するために行われる処理であり、例えば12枚のウエハWに成膜処理を行なった後に行われる。

【0020】具体的には12枚目のウエハWを真空容器2から搬出した後、プラズマ室21内にプラズマガスノズル24からクリーニングガス例えばO₂ガスを例えば200sccmの流量で導入し、かつマイクロ波発振器32から2.45GHzのマイクロ波を導入すると共に、例えばメインコイル33を作動させて磁界を875ガウスの強さで印加することにより行われる。

【0021】このようにすると成膜室22の内部では磁界とマイクロ波との相互作用で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりO₂ガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。そしてプラズマ化により生じた例えばOのラジカルやイオンからなるOの活性種がガス吹き出し口25aや載置台4の周辺に付着したCF膜と反応し、CF膜を例えばCO₂ガスやF₂ガスに分解して飛散させ、図示しない排気口を介して成膜室22の外部へ

10

20

30

40

50

除去する。

【0022】次いでクリーニング工程の後に行なわれるブリコート工程について説明する。ブリコート工程では上述の真空容器2の内壁にブリコート膜が成膜される。具体的にはクリーニングが終了した後、プラズマ室21内にガスリング25からブリコートガスとしてCF系のガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60 sccm及び30 sccmの流量で導入し、プラズマガスノズル24からプラズマガス例えばArガスを150 sccmの流量で導入すると共に、マイクロ波発振器32から2.45 GHzのマイクロ波を導入し、例えばメインコイル33を動作させて磁界を875 Gaussの強さで印加することにより行われる。

【0023】このようにすると成膜室22の内部では磁界とマイクロ波との相互作用で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴により前記プラズマガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。そしてプラズマ室21より成膜室22に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されている前記ブリコートガスを活性化させて活性種を形成し、これにより真空容器2の内壁に例えば膜厚2 μmのCF膜によりなるブリコート膜が成膜される。

【0024】このようにしてブリコート工程が行なわれた後、ウエハWを真空容器2内に搬入して載置台4上に載置し、上述のCF膜の成膜処理工程が行なわれる。

【0025】本実施の形態では、クリーニング工程の後にはCF系のガスによるブリコート工程が行なわれるので次のような効果が得られる。先ず第1に成膜処理の際にパーティクルの飛散が防止できる。即ちクリーニングを行なうと、図2(a)、(b)に示すように、真空容器2の内壁に付着したCF膜Mの大部分が除去されるが、当該内壁面に少量のパーティクルPTが残存してしまう。これはクリーニングの際にCF膜Mの取り残しがあったり、もともと真空容器2の内壁にアルミニウムや窒素が混入したCF膜Mが付着している場合には、クリーニングしてもこれらアルミニウムや窒素が除去できないからである。

【0026】このような場合にブリコートを行なうと、ブリコート膜PMは真空容器2の内壁面にパーティクルPTを封じ込めるように形成されるので、その後のCF膜の成膜処理の際のパーティクルの飛散が抑えられる。即ち本実施の形態では、ブリコート膜がウエハWに形成されるCF膜の組成に近い膜により形成されており、例えば図3(a)に示すように真空容器2の内壁面にブリコート膜が形成される。

【0027】この膜は上述のように成膜されるCF膜と組成が似ているため、成膜処理の際に成膜ガスと反応するおそれがなく、このため成膜処理の際に成膜ガスとブリコート膜PMが反応してパーティクルを生成したり、ブリコート膜PMが除去されて前記内壁面に付着していたパーティクルPTが飛散したりすることが抑えられ

る。これに対し例えばブリコート膜をSiO₂膜により形成すると(図3(b)参照)、この膜は成膜処理の際にはCF膜の成膜ガスであるCF系のガスと反応しやすく、このためパーティクルが発生しやすい。

【0028】第2に成膜処理の際にウエハWに形成されるCF膜の深さ方向の膜質を均一にすることができる。即ちクリーニング終了後直ちに成膜処理を行なうと、処理の初期段階では真空容器2のアルミニウムの内壁面にCF膜が成膜されてしまい、これによりアルミニウムと反応しやすい成膜ガスが消費されてしまう。従ってC、F、ガスとC、H、ガスの流量比が変わって成膜ガスの組成が変化してしまうので、処理の初期段階とその後ではウエハWに形成されるCF膜の膜質、特に深さ方向の膜質が変化してしまう。

【0029】一方クリーニング終了後にブリコート工程を行なうと、この工程で予め真空容器2の内壁にCF膜からなるブリコート膜が形成されるため、成膜処理の際にはこのブリコート膜の上面にCF膜が形成されることになる。ところがこのようにブリコート膜の上面にCF膜が形成される場合は、ブリコート膜自体がウエハWに成膜されるCF膜に近い組成であるため、ブリコート膜の表面に成膜される場合もウエハW上に成膜される場合も同じように成膜ガスが消費されると考えられる。従ってアルミニウムの表面に成膜される場合のようにC、F、ガスとC、H、ガスの流量比が変わってしまうおそれはないので、処理の初期段階とその後との段階とでは成膜ガスの組成は変化しないため、ウエハWに形成されるCF膜の膜質特に深さ方向の膜質を均一にすることができる。

【0030】第3に成膜処理の際に、真空容器2の内壁面に成膜されるCF膜の膜剥がれを防止することができる。即ちクリーニング終了後に成膜処理を行なうと、上述のように真空容器2の内壁面にCF膜Mが成膜されてしまうが、ここでアルミニウムの内壁面とCF膜Mとは密着性が悪いので、処理が進みCF膜Mの付着量が多くなってくると、前記内壁面からCF膜Mが剥がれてしまうことがある。このようにCF膜Mが剥がれるとパーティクルの原因になるし、もともと前記内壁面に付着していたパーティクルPTが現れて飛散してしまう。

【0031】一方クリーニング終了後にブリコート工程を行なうと、この工程で予め真空容器2の内壁にCF膜からなるブリコート膜が形成されており、成膜処理の際にはこのブリコート膜の上面にCF膜が形成されることになる。ここでブリコートの条件と成膜処理の条件とは異なり、このため形成される膜の膜質が異なるので、ブリコートの際アルミニウム製の真空容器2の内壁面にブリコート膜が形成されるとしても、このブリコート膜のアルミニウムに対する密着性は、成膜処理の際に前記内壁面に成膜されるCF膜よりは大きい。また成膜処理の際、ブリコート膜の上面にCF膜が成膜されるが、ブリ

コート膜とCF膜とはもともと密着性が大きいので、両者間に膜剥がれが生じるおそれはない。このようにブリコートをを行なうと膜剥がれが抑えられるので、膜剥がれが原因となるパーティクルの発生を抑えることができる。

【0032】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2700W、圧力0.2Paの下で、高周波電力を印加せずにブリコートガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入して、ブリコート膜PMを2μm形成した。

【0033】この後、マイクロ波電力2700W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウエハW上にCF膜を0.5μm形成し、XPS分析(X-ray Photo Spectroscopy)により、ウエハW上に形成されたCF膜の深さ方向における均一性を測定した。またブリコートを行なわない場合においても同様の条件でウエハW上にCF膜を形成し、XPS分析を行なった。これらの結果を図4及び図5に夫々示す。

【0034】図4及び図5においては、CF膜中の1S軌道のC(炭素)とF(フッ素)のCF膜の深さ方向における原子濃度が示されており、図中のCF膜の深さは「1」が最表面であり、「0」に近づくに連れて深くなるように示されている。この結果より、ブリコートを行なわない場合(図5参照)はCF膜の深さが大きくなるに連れてC濃度は大きくなり、F濃度が小さくなるのに対して、ブリコートを行なった場合はCF膜の深さが大きくなってもCF膜中のC濃度及びF濃度が一定であることが確認され、これによりブリコートを行なった場合(図4参照)はCF膜の深さ方向に対する均一性が向上することが確認された。

【0035】続いて前実験例と同様の条件でブリコートを行なった後、12枚のウエハWに対して全実験例と同様の条件でCF膜を成膜し、ウエハW上に存在する0.25μm以上の大きさのパーティクル量をウエハ用異物検査装置により測定した。またブリコートを行なわない場合についても同様にウエハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図6及び図7に夫々示す。

【0036】図6及び図7においては、横軸にウエハWの処理枚数を示すが、この結果より、ブリコートを行なった場合には、ブリコートを行なわない場合に比べてウエハW2枚目までのパーティクル量が極端に少なくなることが確認され、これによりブリコートを行なった場合

はパーティクル発生量がかなり少なくなることが確認された。

【0037】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対して安定した処理を行なうことができる。

【0038】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、ブリコートガスとして二重結合あるいは三重結合のガス例えばC₂F₄ガスやC₂F₂ガスや、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF₃)₄ガスやC(C₂F₅)₄ガス等を用いることである。ブリコートとしてこのようなガスを用いるとパーティクルの発生量が低減するという効果がある。

【0039】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2700W、圧力0.2Paの下で、高周波電力を印加せずに、ブリコートガスとしてC₂F₄ガスを60sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを200sccmの流量で導入して、ブリコート膜PMを2μm形成した。

【0040】この後、マイクロ波電力2700W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウエハWにCF膜を0.25μm形成した。この成膜処理を60枚のウエハWに対して行ない、ウエハW上に存在する0.25μm以上の大きさのパーティクル量をウエハ用異物検査装置により測定した。

【0041】またマイクロ波電力2000W、高周波電力2000W、圧力0.3Paの下で、ブリコートガスとしてSiH₄ガスを80sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてO₂ガス及びArガスを夫々100sccm及び200sccmの流量で導入することにより、ブリコート膜としてSiO₂膜を1.0μm形成した場合についても同様にウエハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図8に示す。

【0042】図8においては横軸にウエハWの処理枚数を示すが、この結果よりC₂F₄ガスによりブリコートを行なった場合には、SiH₄ガスを導入してSiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合に比べてパーティクル量が極端に少なくなることが確認された。

【0043】この理由については以下のように考えられる。即ちSiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合は、既述のようにブリコート膜と成膜ガスとが反応し

やすく、この結果この反応によりパーティクルが生成したり、またブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれてパーティクルの原因となったり、ブリコート膜が除去されて前記内壁面に付着していたパーティクルが飛散したりすると考えられ、これによりパーティクル量が多くなると推察される。

【0044】一方C、F、ガスによりブリコートをを行った場合は、例えば図9に示すように、ブリコート膜のC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成されるので、ブリコート膜が緻密になり強固になる。従って既述の通りブリコート膜はもともと成膜ガスとは反応しにくい、膜がC-Cのネットワーク構造を形成することによって、より反応しにくい状態となるので、この結果成膜ガスとの反応に起因するパーティクルの発生が抑えられると考えられる。

【0045】またCF膜はCの量が増えると密着性が増加する傾向にあるが、上述のネットワーク構造ではCの量が増加するので、真空容器2の内壁面とブリコート膜との密着性が大きくなる。従ってブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれにくくなるので、この膜剥がれに起因するパーティクルの発生も抑えられると考えられる。従ってC、F、ガスによりブリコートをを行った場合は、これらの相乗効果によりパーティクルの発生を大幅に低減できると推察される。

【0046】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を大幅に低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対してより安定した処理を行なうことができる。

【0047】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、ブリコート膜をa-C膜（水素化アモルファスカarbon、以下「a-C膜」という）により形成したことである。この際、a-C膜は、ブリコートガスとしてC、H、ガス（k、sは整数）単独、あるいはC、H、ガス+H₂、ガスを用いることにより形成され、このようにブリコート膜としてa-C膜を用いると、ブリコート膜と真空容器2の内壁面との密着性が高まり、パーティクルの発生量が低減するという効果がある。

【0048】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2500W、圧力0.3Paの下で、高周波電力を印加せずに、ブリコートガスとしてC、H、ガスを100sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを300sccmの流量で導入して、ブリコート膜PMを2μm形成した。

【0049】この後、マイクロ波電力1500W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガ

スとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウエハWにCF膜を0.25μm形成した。この成膜処理を40枚のウエハWに対して行ない、ウエハW上に存在する0.25μm以上の大きさのパーティクル量をウエハ用異物検査装置により測定した。

【0050】またマイクロ波電力2000W、高周波電力2000W、圧力0.3Paの下で、ブリコートガスとしてSiH₄、ガスを80sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてO₂、ガス及びArガスを夫々100sccm及び200sccmの流量で導入することにより、ブリコート膜としてSiO₂、膜を1.0μm形成した場合についても同様にウエハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図10に示す。

【0051】図10においては横軸にウエハWの処理枚数を示すが、この結果よりa-C膜膜からなるブリコート膜を形成した場合には、SiO₂、膜からなるブリコート膜を形成した場合に比べてパーティクル量が大幅に少なくなることが確認された。この理由については以下のように考えられる。即ちSiO₂、膜からなるブリコート膜を形成した場合は、既述のようにブリコート膜と成膜ガスとが反応しやすく、この結果この反応に起因してパーティクル量が多くなると推察される。

【0052】一方a-C膜からなるブリコート膜を形成した場合には、a-C膜はウエハWに成膜されるCF膜と組成が類似しているので成膜ガスとは反応しにくく、成膜ガスとの反応に起因するパーティクルの発生が抑えられる上、a-C膜はアルミニウム製の真空容器2の内壁面との密着性が大きい。このためブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれにくくなり、長時間膜剥がれが起こらなくなるので、この膜剥がれに起因するパーティクルの発生が抑えられると考えられる。従ってa-C膜からなるブリコート膜を形成した場合はパーティクルの発生を大幅に低減できると推察される。

【0053】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を大幅に低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対してより安定した処理を行なうことができる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、真空容器の内部のパーティクルを低減することができ、被処理基板に対して安定したプラズマ処理を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【図3】本発明の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【図4】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すための原子濃度とCF膜の深さとの関係を示す特性図である。

【図5】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すための原子濃度とCF膜の深さとの関係を示す特性図である。

【図6】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウェハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図7】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウェハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図8】本発明の他の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウェハの処理枚数との関係を示す特性図である。

10

*【図9】本発明の他の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

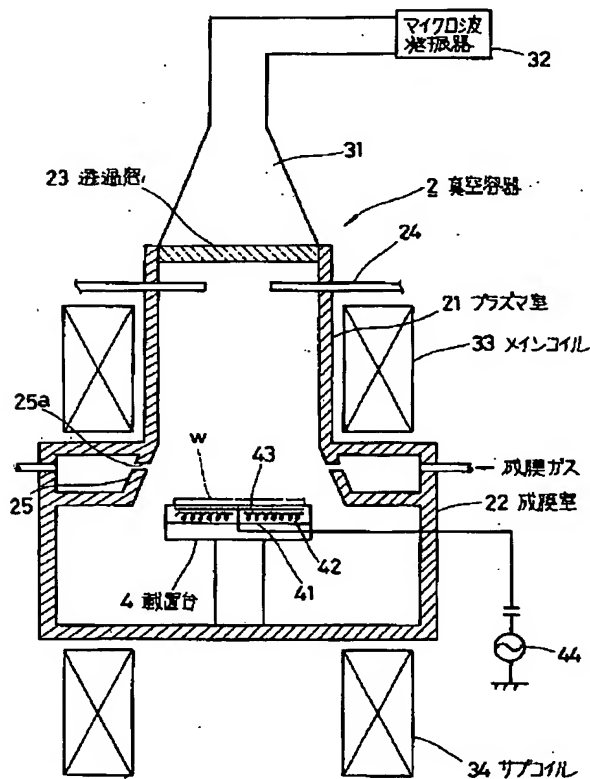
【図10】本発明のさらに他の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウェハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図11】従来のプラズマ処理装置を示す断面図である。

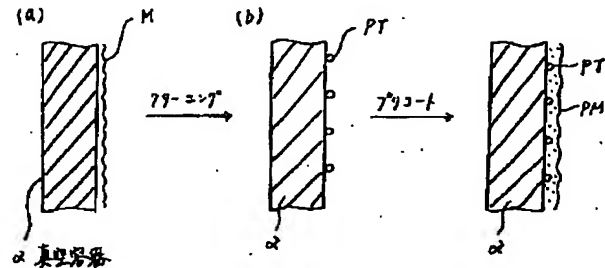
【符号の説明】

2	真空容器
21	プラズマ室
22	成膜室
4	載置台
M	CF膜
PT	パーティクル

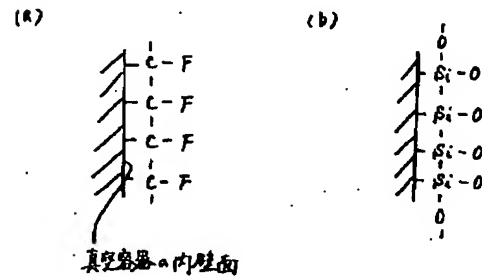
【図1】



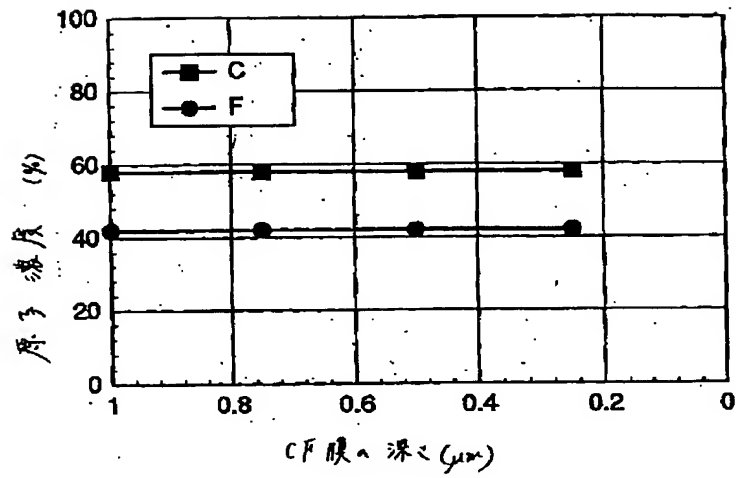
【図2】



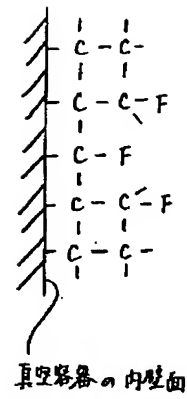
【図3】



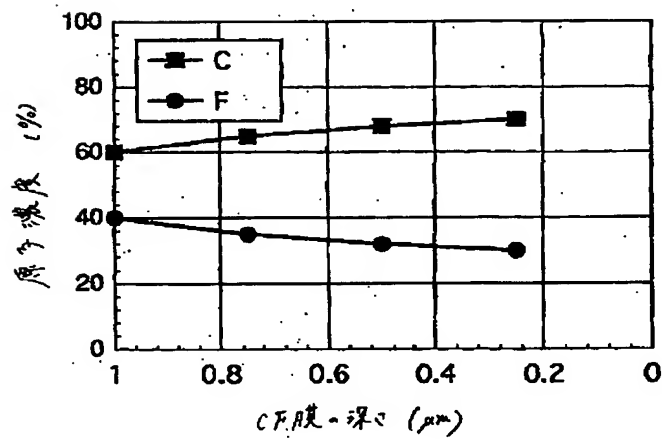
【図4】



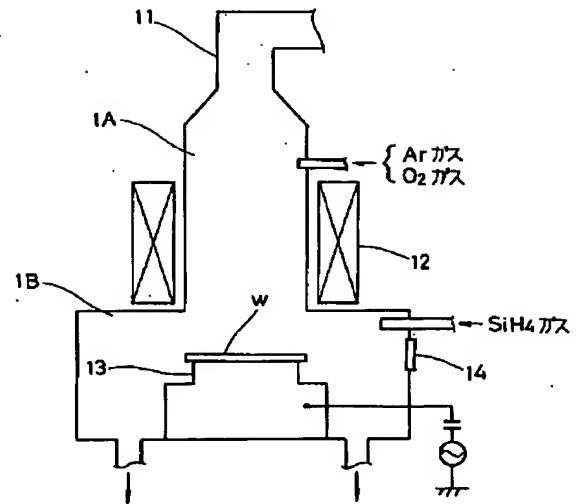
【図9】



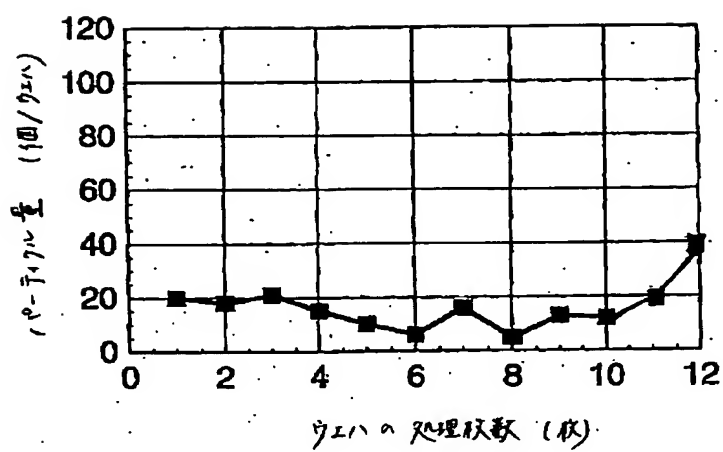
【図5】



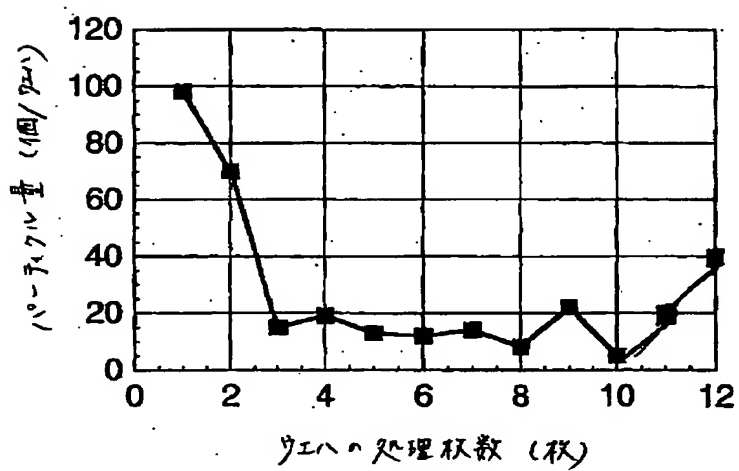
【図11】



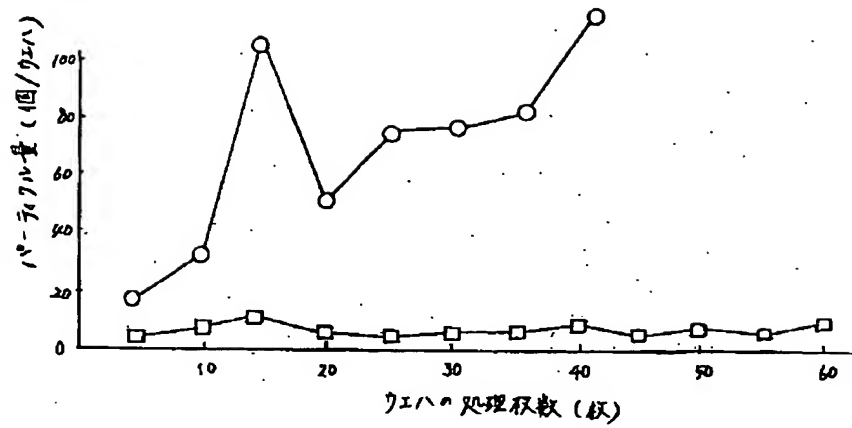
【図6】



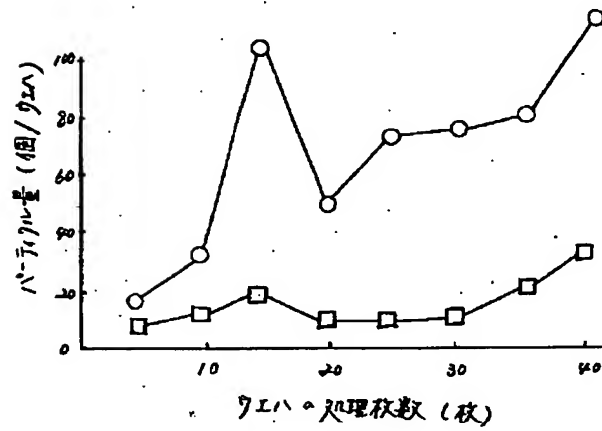
【図7】



【図8】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月24日

【手続補正1】

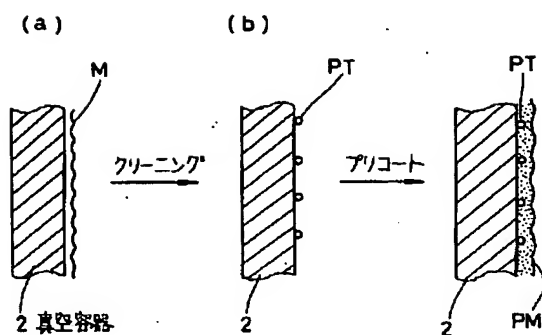
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

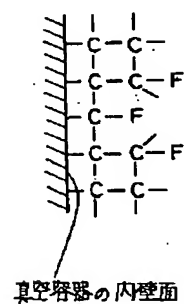
【補正方法】変更

【補正内容】

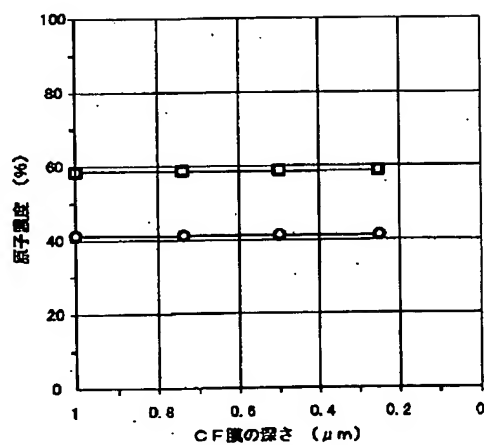
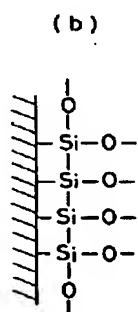
【圖2】



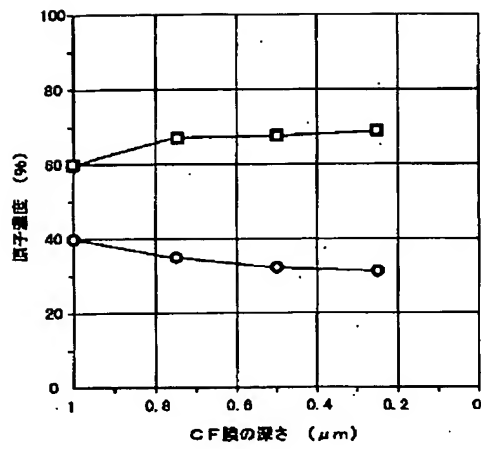
【圖9】



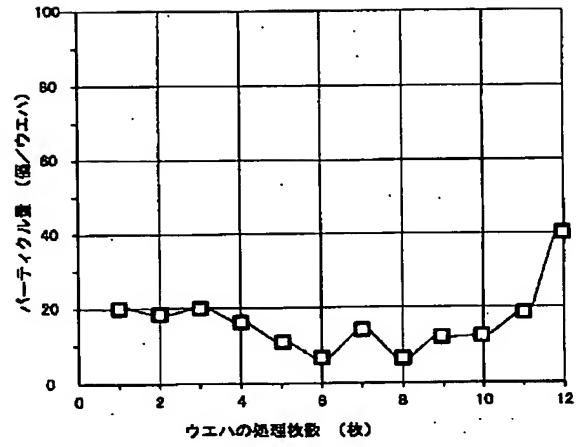
【圖4】



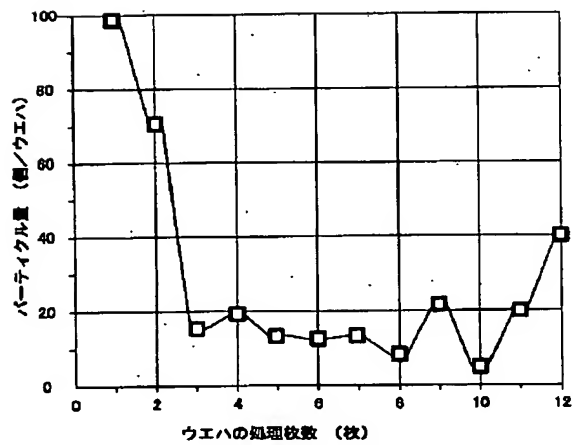
【図5】



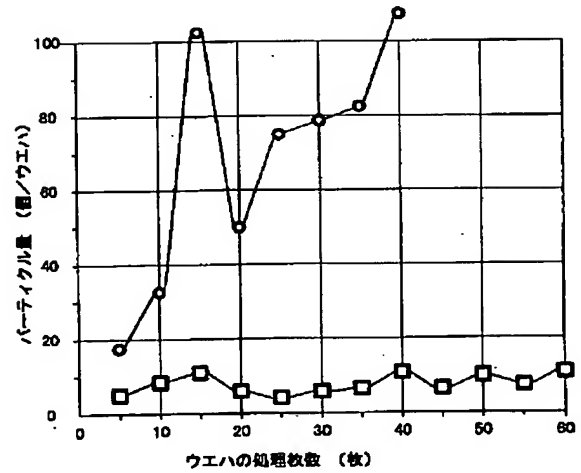
【図6】



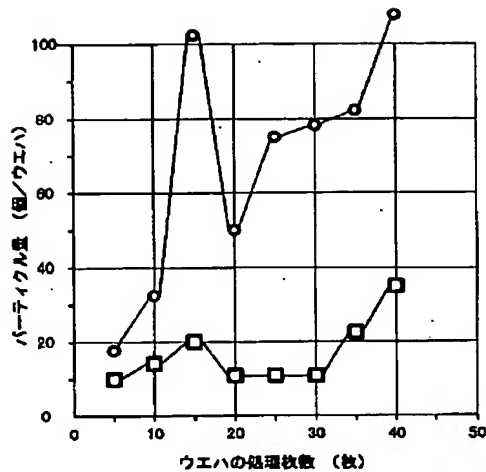
【図7】



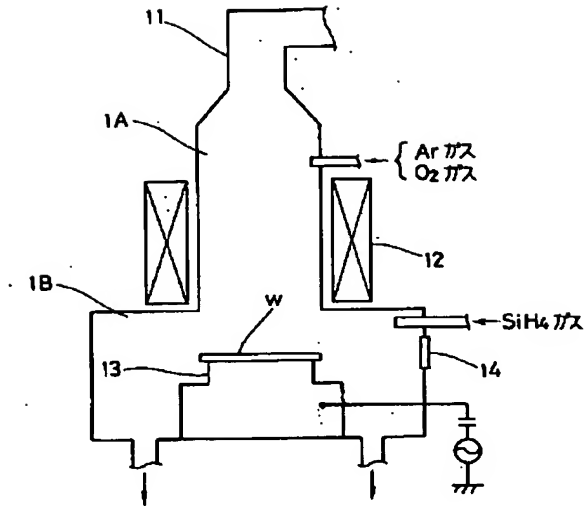
【図8】



【図10】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成9年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】プラズマ処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器内に設けられた載置台上に被処理基板を載置して、成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより当該被処理基板にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、

次いでクリーニングガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器内に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、

続いて前処理成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器の内壁にパーティクル発生防止のための薄膜を形成する前処理成膜工程と、

を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項2】 真空容器内に設けられた載置台上に被処理基板を載置して、成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより当該被処理基板にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、

次いでクリーニングガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器内に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、

続いて前処理成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマに

より前記真空容器の内壁にフッ素添加カーボン膜を形成する前処理成膜工程と、

を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項3】 真空容器内に設けられた載置台上に被処理基板を載置して、成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより当該被処理基板にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、

次いでクリーニングガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器内に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、

続いて二重結合又は三重結合を含む炭素とフッ素の化合物を含む前処理成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器の内壁にフッ素添加カーボン膜を形成する前処理成膜工程と、

を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項4】 真空容器内に設けられた載置台上に被処理基板を載置して、成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより当該被処理基板にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、

次いでクリーニングガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器内に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、

続いて前処理成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器の内壁に水素化アモルファスカーボン膜を形成する前処理成膜処理工程と、

を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体ウエハなどの被処理基板に対してプラズマ処理を行うプラズマ処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の配線パターンとしては主にアルミニウム配線が用いられ、これを絶縁するための層間絶縁膜としてはSiO₂膜やSiOF膜が用いられており、これらの形成方法としては膜質が良好なことから、例えばマイクロ波と磁界とを組み合わせたECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ処理が用いられる傾向にある。

【0003】このECRプラズマ処理を行うプラズマ処理装置の一例を図1に挙げると、真空容器のプラズマ生成室1A内に例えば2.45GHzのマイクロ波を導波管11を介して供給すると同時に、所定の大きさ例えば875ガウスの磁界を電磁コイル12により印加して、マイクロ波と磁界との相互作用(共鳴)により例えばArガスやO₂ガス等のプラズマガスや、成膜室1B内に導入された反応性ガス例えばSiH₄ガスをプラズマ化し、このプラズマによりSiH₄ガスの活性種を形成してAlN(窒化アルミニウム)製の載置台13上に載置された半導体ウエハW表面に薄膜を形成するようになっている。

【0004】このようなプラズマ処理装置では、SiO₂膜等の成膜処理を行うと真空容器10の壁面や載置台13の周辺にもこれらの膜が付着してしまうが、成膜処理が進みこの膜の膜厚がある程度の厚さになると付着した膜が剥がれてパーティクルの原因となることから、SiO₂膜等の成膜処理を行った後、これらの付着した膜を除去するために所定のクリーニングが行われている。

【0005】例えばSiO₂膜等を除去するためのクリーニングは、例えばウエハWを12枚成膜する毎に例えば20分程度行われており、クリーニングガスとしてCF₄ガスやNF₃ガスなどのF系のガスを真空容器10内に導入し、このガスをプラズマにより活性化させ、この活性種を付着した膜に反応させて除去している。

【0006】そしてクリーニングを終了した後、真空容器10の内壁に残存しているパーティクルの飛散を防ぐ等のため所定のプリコートが行なわれている。このプリコートは真空容器10の内壁にプリコート膜を成膜するものであるが、例えばSiO₂膜等の成膜処理の場合には、プリコート膜はSiO₂膜やSiF₄膜等により形成されている。

【0007】

【発明が解決しようとしている課題】ところでSiO₂膜は誘電率が「4」程度、SiOF膜は誘電率が「3.5」程度であるが、近年高速デバイスの要求が高まり、これにより誘電率の低い層間絶縁膜が要求されている。そこでこのような誘電率が低い層間絶縁膜として、「2.5」以下の誘電率を達成し得る、フッ素添加カー

ボン膜(以下CF膜という)が注目されている。

【0008】このCF膜も上述のプラズマ処理装置により成膜できるが、CF膜の成膜処理の際に、プリコート膜をSiO₂膜やSiF₄膜等により形成すると、プリコート膜とCF膜の原料ガス例えばC₂F₆ガス等のCF系のガスとが反応してパーティクルが発生しやすいという問題があり、CF膜を成膜処理する際のプリコートには未知な部分が多い。

【0009】本発明はこのような事情のもとになされたものであり、その目的は真空容器の内部のパーティクルを低減することにより、被処理基板に対して安定した成膜処理を行なうことができるプラズマ処理方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このため本発明は、真空容器内に設けられた載置台に被処理基板を載置して、成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより当該被処理基板にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜処理工程と、次いでクリーニングガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器内に付着したフッ素添加カーボン膜を除去するクリーニング工程と、続いて前処理成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記真空容器の内壁にパーティクル発生防止のための薄膜例えばフッ素添加カーボン膜や水素化アモルファスカーボン膜を形成する前処理成膜工程と、を含むことを特徴とする。ここでフッ素添加カーボン膜を形成するための前処理成膜ガスとしては、二重結合又は三重結合を含む炭素とフッ素の化合物を含むガスを用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のプラズマ処理方法の一実施の形態について説明する。先ず本発明方法が実施されるプラズマ処理装置の一例について図1により説明する。このプラズマ処理装置はECR(電子サイクロトロン共鳴)を用いた装置である。図中2は例えばアルミニウム等により形成された真空容器であり、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる円筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21より内径の大きい円筒状の成膜室22とからなる。

【0012】この真空容器2の上端面はマイクロ波を透過するための透過窓23により構成されている。透過窓23の上面にはプラズマ室21内に例えば2.45GHzのマイクロ波を供給するための導波管31が設けられており、この導波管31の他端側にはマイクロ波発振器32に接続されている。この例では導波管31とマイクロ波発振器32とにより高周波供給手段が構成されている。

【0013】プラズマ室21を区画する側壁の外周囲には、これに接近させて磁界形成手段としてリング状のメインソレノイドコイル33(以下メインコイル33とい

う)が配置されており、プラズマ室21に例えば上方から下方に向かう例えば875ガウスの磁界を形成し得るようになっている。また成膜室22の底壁の下方側にはリング状のサブソレノイドコイル34(以下サブコイル34という)が配置されている。

【0014】またプラズマ室21を区画する側壁には、その周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル24が設けられている。このノズル24には図示しないプラズマガス源及びクリーニングガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にプラズマガスやクリーニングガスを均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル24は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0015】一方成膜室22内には、その上部側に成膜室22室内に成膜ガスや前処理成膜ガスであるブリコートガスを導入するためのガス吹き出し口25aが形成されたリング状のガスリング25が設けられており、このガスリング25には図示しない成膜ガス源やブリコートガス源が接続されている。また成膜室22内のほぼ中央には被処理基板例えば半導体ウエハW(以下ウエハWという)を載置するため載置台4が昇降自在に設けられている。この載置台4は、例えばアルミニウム等により形成された本体41にヒータを内蔵したセラミックス体42を設けてなり、載置面は静電チャックとして構成されている。さらに載置台4のセラミック静電チャック42にはウエハWにイオンを引き込むためのバイアス印加の為の電極43を内蔵し、電極43にはプラズマ引込み用の例えば高周波電源44が接続されている。さらにまた成膜室22の底部には、図示しない排気口が形成されている。

【0016】次に上述の装置にて実施される本発明のプラズマ処理方法について説明する。まずCF膜の成膜処理工程について説明すると、図示しないロードロック室から例えば表面にアルミニウム配線が形成されたウエハWを搬入して載置台4上に載置する。続いて真空容器2の内部を所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル24からプラズマ室21内へプラズマガス例えばArガスを150sccmの流量で導入すると共に、ガスリング25から成膜室22内へ成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えばプロセス圧力0.2Paに維持し、かつ載置台4に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台4の表面温度を320℃に設定する。

【0017】マイクロ波発振器32からの2.45GHzの高周波(マイクロ波)は、導波管31を搬送されて透過窓23を透過してプラズマ室21内に導入される。このプラズマ室21内には、メインコイル33とサブコイル34により発生したミラー磁界が875ガウスの強さで印加されており、この磁界とマイクロ波との相互作用

で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。

【0018】プラズマ室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC、F、ガス及びC、H、ガスを活性化(プラズマ化)させて活性種(プラズマ)を形成する。一方ウエハW上に輸送された活性種はCF膜として成膜されるが、その際プラズマ引込用のバイアス電圧により、ウエハWに引き込まれたArイオンが、スパッタエッチング作用によりウエハW表面のパターン上の角部に成膜したCF膜を削り取り、間口を広げながら、パターン溝底部からCF膜を成膜し、凹部にボイドなくCF膜が埋め込まれる。

【0019】続いて成膜処理工程の後に行われるクリーニング工程について説明する。ウエハWに対して所定の成膜処理を行なうと、例えば載置台4表面のウエハWの周辺や載置台4の外周囲部分、ガス吹き出し口25a周辺等の成膜ガスが到達する場所にもCF膜が付着してしまう。クリーニングとはこのように真空容器2の内部に付着したCF膜を除去するために行われる処理であり、例えば12枚のウエハWに成膜処理を行なった後に行われる。

【0020】具体的には12枚目のウエハWを真空容器2から搬出した後、プラズマ室21内にプラズマガスノズル24からクリーニングガス例えばO₂ガスを例えば200sccmの流量で導入し、かつマイクロ波発振器32から2.45GHzのマイクロ波を導入すると共に、例えばメインコイル33を作動させて磁界を875ガウスの強さで印加することにより行われる。

【0021】このようにすると成膜室22の内部では磁界とマイクロ波との相互作用で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりO₂ガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。そしてプラズマ化により生じた例えばOのラジカルやイオンからなるOの活性種がガス吹き出し口25aや載置台4の周辺に付着したCF膜と反応し、CF膜を例えばCO₂ガスやF₂ガスに分解して飛散させ、図示しない排気口を介して成膜室22の外部へ除去する。

【0022】次いでクリーニング工程の後に行なわれる前処理成膜工程であるブリコート工程について説明する。ブリコート工程では上述の真空容器2の内壁にブリコート膜が成膜される。具体的にはクリーニングが終了した後、プラズマ室21内にガスリング25からブリコートガスとしてCF系のガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入し、プラズマガスノズル24からプラズマガス例えばArガスを150sccmの流量で導入すると共に、マイクロ波発振器32から2.45GHzのマイクロ波を導入し、例えばメインコイル33を作動させて磁界を875ガウスの強さで印加することにより行われる。

【0023】このようにすると成膜室22の内部では磁界とマイクロ波との相互作用で電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴により前記プラズマガスがプラズマ化され、かつ高密度化される。そしてプラズマ室21より成膜室22に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されている前記プリコートガスを活性化させて活性種を形成し、これにより真空容器2の内壁に例えば膜厚2 μm のCF膜よりなるパーティクル発生防止のための薄膜であるプリコート膜が成膜される。

【0024】このようにしてプリコート工程が行なわれた後、ウエハWを真空容器2内に搬入して載置台4上に載置し、上述のCF膜の成膜処理工程が行なわれる。

【0025】本実施の形態では、クリーニング工程の後にCF系のガスによるプリコート工程が行なわれるので次のような効果が得られる。先ず第1に成膜処理の際にパーティクルの飛散が防止できる。即ちクリーニングを行なうと、図2(a)、(b)に示すように、真空容器2の内壁に付着したCF膜Mの大部分が除去されるが、当該内壁面に少量のパーティクルPTが残存してしまう。これはクリーニングの際にCF膜Mの取り残しがあったり、もともと真空容器2の内壁にアルミニウムや窒素が混入したCF膜Mが付着している場合には、クリーニングしてもこれらアルミニウムや窒素が除去できないからである。

【0026】このような場合にプリコートを行なうと、プリコート膜PMは真空容器2の内壁面にパーティクルPTを封じ込めるように形成されるので、その後のCF膜の成膜処理の際のパーティクルの飛散が抑えられる。即ち本実施の形態では、プリコート膜がウエハWに形成されるCF膜の組成に近い膜により形成されており、例えば図3(a)に示すように真空容器2の内壁面にプリコート膜が形成される。

【0027】この膜は上述のように成膜されるCF膜と組成が似ているため、成膜処理の際に成膜ガスと反応するおそれがなく、このため成膜処理の際に成膜ガスとプリコート膜PMが反応してパーティクルを生成したり、プリコート膜PMが除去されて前記内壁面に付着していたパーティクルPTが飛散したりすることが抑えられる。これに対し例えばプリコート膜をSiO₂膜により形成すると(図3(b)参照)、この膜は成膜処理の際にCF膜の成膜ガスであるCF系のガスと反応しやすく、このためパーティクルが発生しやすい。

【0028】第2に成膜処理の際にウエハWに形成されるCF膜の深さ方向の膜質を均一にすることができる。即ちクリーニング終了後直ちに成膜処理を行なうと、処理の初期段階では真空容器2のアルミニウムの内壁面にCF膜が成膜されてしまい、これによりアルミニウムと反応しやすい成膜ガスが消費されてしまう。従ってC、F、ガスとC、H、ガスの流量比が変わって成膜ガスの組成が変化してしまうので、処理の初期段階とその後で

はウエハWに形成されるCF膜の膜質、特に深さ方向の膜質が変化してしまう。

【0029】一方クリーニング終了後にプリコート工程を行なうと、この工程で予め真空容器2の内壁にCF膜からなるプリコート膜が形成されるため、成膜処理の際にはこのプリコート膜の上面にCF膜が形成されることになる。ところがこのようにプリコート膜の上面にCF膜が形成される場合は、プリコート膜自体がウエハWに成膜されるCF膜に近い組成であるため、プリコート膜の表面に成膜される場合もウエハW上に成膜される場合も同じように成膜ガスが消費されると考えられる。従ってアルミニウムの表面に成膜される場合のようにC、F、ガスとC、H、ガスの流量比が変わってしまうおそれはないので、処理の初期段階とその後との段階とでは成膜ガスの組成は変化しないため、ウエハWに形成されるCF膜の膜質特に深さ方向の膜質を均一にすることができる。

【0030】第3に成膜処理の際に、真空容器2の内壁面に成膜されるCF膜の膜剥がれを防止することができる。即ちクリーニング終了後に成膜処理を行なうと、上述のように真空容器2の内壁面にCF膜Mが成膜されてしまうが、ここでアルミニウムの内壁面とCF膜Mとは密着性が悪いので、処理が進みCF膜Mの付着量が多くなってくると、前記内壁面からCF膜Mが剥がれてしまうことがある。このようにCF膜Mが剥がれるとパーティクルの原因になるし、もともと前記内壁面に付着していたパーティクルPTが現れて飛散してしまう。

【0031】一方クリーニング終了後にプリコート工程を行なうと、この工程で予め真空容器2の内壁にCF膜からなるプリコート膜が形成されており、成膜処理の際にはこのプリコート膜の上面にCF膜が形成されることになる。ここでプリコートの条件と成膜処理の条件とは異なり、このため形成される膜の膜質が異なるので、プリコートの際アルミニウム製の真空容器2の内壁面にプリコート膜が形成されるとしても、このプリコート膜のアルミニウムに対する密着性は、成膜処理の際に前記内壁面に成膜されるCF膜よりは大きい。また成膜処理の際、プリコート膜の上面にCF膜が成膜されるが、プリコート膜とCF膜とはもともと密着性が大きいので、両者間に膜剥がれが生じるおそれはない。このようにプリコートを行なうと膜剥がれが抑えられるので、膜剥がれが原因となるパーティクルの発生を抑えることができる。

【0032】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2700W、圧力0.2Paの下で、高周波電力を印加せずにプリコートガスとしてC、F、ガス及びC、H、ガスを60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流

量で導入して、ブリコート膜PMを2 μm 形成した。

【0033】この後、マイクロ波電力2700W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウエハW上にCF膜を0.5 μm 形成し、XPS分析(X-ray Photo Spectroscopy)により、ウエハW上に形成されたCF膜の深さ方向における均一性を測定した。またブリコートを行なわない場合においても同様の条件でウエハW上にCF膜を形成し、XPS分析を行なった。これらの結果を図4及び図5に夫々示す。

【0034】図4及び図5においては、CF膜中の1S軌道のC(炭素)とF(フッ素)のCF膜の深さ方向における原子濃度が、Cの原子濃度は□、Fの原子濃度は○で夫々示されており、図中のCF膜の深さは「1」が最表面であり、「0」に近付くにつれて深くなるように示されている。この結果より、ブリコートを行なわない場合(図5参照)はCF膜の深さが大きくなるにつれてC濃度は大きくなり、F濃度が小さくなるのに対して、ブリコートを行なった場合はCF膜の深さが大きくなってもCF膜中のC濃度及びF濃度が一定であることが確認され、これによりブリコートを行なった場合(図4参照)はCF膜の深さ方向に対する均一性が向上することが確認された。

【0035】続いて前実験例と同様の条件でブリコートを行なった後、12枚のウエハWに対して全実験例と同様の条件でCF膜を成膜し、ウエハW上に存在する0.25 μm 以上の大きさのパーティクル量をウエハ用異物検査装置により測定した。またブリコートを行なわない場合についても同様にウエハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図6及び図7に夫々示す。

【0036】図6及び図7においては、横軸にウエハWの処理枚数を示すが、この結果より、ブリコートを行なった場合には、ブリコートを行なわない場合に比べてウエハW2枚目までのパーティクル量が極端に少なくなることが確認され、これによりブリコートを行なった場合はパーティクル発生量がかなり少なくなることが確認された。

【0037】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対して安定した処理を行なうことができる。

【0038】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、ブリコートガスとして二重結合あるいは三重結合のガス例えばC₂F₄ガスやC₂F₂ガスや、一つのCに

4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF₃)₄、CガスやC(C₂F₅)₄ガス等を用いることである。ブリコートとしてこのようなガスを用いるとパーティクルの発生量が低減するという効果がある。

【0039】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2700W、圧力0.2Paの下で、高周波電力を印加せず、ブリコートガスとしてC₂F₄ガスを60sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを200sccmの流量で導入して、ブリコート膜PMを2 μm 形成した。

【0040】この後、マイクロ波電力2700W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウエハWにCF膜を0.25 μm 形成した。この成膜処理を60枚のウエハWに対して行ない、ウエハW上に存在する0.25 μm 以上の大きさのパーティクル量をウエハ用異物検査装置により測定した。

【0041】またマイクロ波電力2000W、高周波電力2000W、圧力0.3Paの下で、ブリコートガスとしてSiH₄ガスを80sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてO₂ガス及びArガスを夫々100sccm及び200sccmの流量で導入することにより、ブリコート膜としてSiO₂膜を1.0 μm 形成した場合についても同様にウエハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図8に示す。

【0042】図8においては横軸にウエハWの処理枚数を示すが、この結果よりC₂F₄ガスによりブリコートを行なった場合(図中□で示す)は、SiH₄ガスを導入してSiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合(図中○で示す)に比べてパーティクル量が極端に少なくなることが確認された。

【0043】この理由については以下のように考えられる。即ちSiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合は、既述のようにブリコート膜と成膜ガスとが反応しやすく、この結果この反応によりパーティクルが生成したり、またブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれてパーティクルの原因となったり、ブリコート膜が除去されて前記内壁面に付着していたパーティクルが飛散したりすると考えられ、これによりパーティクル量が多くなると推察される。

【0044】一方C₂F₄ガスによりブリコートを行なった場合は、例えば図9に示すように、ブリコート膜のC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成されるので、ブリコート膜が緻

密になり強固になる。従って既述の通りブリコート膜はもともと成膜ガスとは反応しにくい、膜がC-Cのネットワーク構造を形成することによって、より反応しにくい状態となるので、この結果成膜ガスとの反応に起因するパーティクルの発生が抑えられると考えられる。

【0045】またCF膜はCの量が増えると密着性が増加する傾向にあるが、上述のネットワーク構造ではCの量が増加するので、真空容器2の内壁面とブリコート膜との密着性が大きくなる。従ってブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれにくくなるので、この膜剥がれに起因するパーティクルの発生も抑えられると考えられる。従ってC、F、ガスによりブリコートを行なった場合は、これらの相乗効果によりパーティクルの発生を大幅に低減できると推察される。

【0046】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を大幅に低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対してより安定した処理を行なうことができる。

【0047】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、ブリコート膜をa-C:H膜（水素化アモルファスカarbon、以下「a-C膜」という）により形成したことである。この際、a-C膜は、ブリコートガスとしてC、H、ガス（k、sは整数）単独、あるいはC、H、ガス+H₂ガスをを用いることにより形成され、このようにブリコート膜としてa-C膜を用いると、ブリコート膜と真空容器2の内壁面との密着性が高まり、パーティクルの発生量が低減するという効果がある。

【0048】ここで本実施の形態の効果を確認するために行なった実験例について説明する。実験装置として図1に示すプラズマ処理装置を用い、マイクロ波電力2500W、圧力0.3Paの下で、高周波電力を印加せずに、ブリコートガスとしてC、H、ガスを100sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを300sccmの流量で導入して、ブリコート膜PMを2μm形成した。

【0049】この後、マイクロ波電力1500W、高周波電力1500W、圧力0.2Paの下で、成膜ガスとしてC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入することにより、8インチサイズのウェハWにCF膜を0.25μm形成した。この成膜処理を40枚のウェハWに対して行ない、ウェハW上に存在する0.25μm以上の大きさのパーティクル量をウェハ用異物検査装置により測定した。

【0050】またマイクロ波電力2000W、高周波電力2000W、圧力0.3Paの下で、ブリコートガスとしてSiH₄ガスを80sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてO₂ガス及びArガスを夫々

100sccm及び200sccmの流量で導入することにより、ブリコート膜としてSiO₂膜を1.0μm形成した場合についても同様にウェハWの成膜処理を行ない、パーティクル量を測定した。これらの結果を図10に示す。

【0051】図10においては横軸にウェハWの処理枚数を示すが、この結果よりa-C膜膜からなるブリコート膜を形成した場合（図中□で示す）には、SiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合（図中○で示す）に比べてパーティクル量が大幅に少なくなることが確認された。この理由については以下のように考えられる。即ちSiO₂膜からなるブリコート膜を形成した場合は、既述のようにブリコート膜と成膜ガスとが反応しやすく、この結果この反応に起因してパーティクル量が多くなると推察される。

【0052】一方a-C膜からなるブリコート膜を形成した場合には、a-C膜はウェハWに成膜されるCF膜と組成が類似しているので成膜ガスとは反応しにくく、成膜ガスとの反応に起因するパーティクルの発生が抑えられる上、a-C膜はアルミニウム製の真空容器2の内壁面との密着性が大きい。このためブリコート膜が真空容器2の内壁面から剥がれにくくなり、長時間膜剥がれが起こらなくなるので、この膜剥がれに起因するパーティクルの発生が抑えられると考えられる。従ってa-C膜からなるブリコート膜を形成した場合はパーティクルの発生を大幅に低減できると推察される。

【0053】このように本実施の形態では、真空容器2内のパーティクル量を大幅に低減できるので、その後の成膜処理工程において被処理基板に対してより安定した処理を行なうことができる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、真空容器の内部のパーティクルを低減することができ、被処理基板に対して安定したプラズマ処理を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【図3】本発明の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【図4】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すための原子濃度とCF膜の深さとの関係を示す特性図である。

【図5】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すための原子濃度とCF膜の深さとの関係を示す特性図である。

【図6】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウェハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図7】本発明の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウエハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図8】本発明の他の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウエハの処理枚数との関係を示す特性図である。

【図9】本発明の他の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【図10】本発明のさらに他の実施の形態の効果を確認するために行なった実験例の結果を示すためのパーティクル量とウエハの処理枚数との関係を示す特性図であ *

＊る。

【図11】従来のプラズマ処理装置を示す断面図である。

【符号の説明】

2	真空容器
21	プラズマ室
22	成膜室
4	載置台
M	CF膜
PT	パーティクル

フロントページの続き

(72)発明者 戸澤 昌紀
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事
業所内

(72)発明者 中瀬 りさ
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事
業所内

(72)発明者 斎藤 正英
東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エレ
クトロン株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成13年8月17日(2001.8.17)

【公開番号】特開平10-144667
 【公開日】平成10年5月29日(1998.5.29)
 【年通号数】公開特許公報10-1447
 【出願番号】特願平8-320914
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/31
 21/304 341

【F I】

H01L 21/31 C
 21/304 341 D

【手続補正書】
 【提出日】平成12年9月22日(2000.9.22)

【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】発明の名称
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【発明の名称】処理方法
 【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の処理により処理装置内壁部に付着したフッ素添加カーボン膜を、処理装置内にクリーニングガスを導入して除去するクリーニング工程と、
 その後、処理装置内部にブリコートガスを導入して、前記処理装置内壁部にフッ素添加カーボン膜を成膜するブリコート工程と、
 その後、処理装置内部に処理ガスを導入して、前記処理装置内に予め搬入された被処理体にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜工程と、を含むことを特徴とする処理方法。

【請求項2】 前記ブリコートガスと前記処理ガスとは同じガス種であることを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 前記ブリコートガスは、C₂F₂ガス、C₂F₄ガス、C(CF₃)₄ガス、C(C₂F₅)₄ガスの何れかを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の処理方法。

【請求項4】 所定の処理により処理装置内壁部に付着したフッ素添加カーボン膜を、処理装置内にクリーニングガスを導入して除去するクリーニング工程と、

その後、処理装置内部にブリコートガスを導入して、前記処理装置内壁部に水素化アモルファスカーボン膜を成膜するブリコート工程と、

その後、処理装置内部に処理ガスを導入して、前記処理装置内に予め搬入された被処理体にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜工程と、を含むことを特徴とする処理方法。

【請求項5】 前記ブリコートガスは、C_kH_sガス(k, Sは整数)を含むことを特徴とする請求項4記載の処理方法。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0001
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体ウエハなどの被処理体に対してフッ素添加カーボン膜を成膜する前に、処理装置内部に付着したフッ素添加カーボン膜をクリーニングガスにより除去し、次いでブリコートガスにより処理装置内壁部にフッ素添加カーボン膜をブリコートする処理方法に関する。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0009
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0009】本発明はこのような事情のもとになされたものであり、その目的は処理装置の内部のパーティクルを低減することにより、被処理体に対して安定な成膜処理を行うことができる処理方法を提供することにある。

【手続補正5】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】このため本発明は、所定の処理により処理装置内壁部に付着したフッ素添加カーボン膜を、処理装置内にクリーニングガスを導入して除去するクリーニング工程と、その後、処理装置内部にブリコートガスを導入して、前記処理装置内壁部にフッ素添加カーボン膜を成膜するブリコート工程と、その後、処理装置内部に処理ガスを導入して、前記処理装置内に予め搬入された被処理体にフッ素添加カーボン膜を成膜する成膜工程と、を含むことを特徴とする。ここで前記ブリコートガスとしては、前記処理ガスとは同じガス種を用いるようにしてもよいし、 C_2F_2 ガス、 C_2F_4 ガス、 $C(CF_3)_4$ ガス、 $C(C_2F_5)_4$ ガスの何れかを含有するようにしてもよい。また前記ブリコート工程では、処理装置内壁部に水素化アモルファスカーボン膜を成膜するようにしてもよい。この場合ブリコートガスとしては、 CH_kS_S ガス（ k 、 S は整数）を含むガスをを用いることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の処理方法の一実施の形態について説明する。先ず本発明方法が実施される処理装

置の一例について図1により説明する。この処理装置はECR（電子サイクロトロン共鳴）を用いたプラズマ処理装置である。図中2は例えばアルミニウム等により形成された真空容器であり、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる円筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21より内径の大きい円筒状の成膜室22とからなる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、ブリコートガスとして二重結合あるいは三重結合のガス例えば C_2F_2 ガスや C_2F_4 ガスや、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えば $C(CF_3)_4$ ガスや $C(C_2F_5)_4$ ガス等を用いることである。ブリコートガスとしてこのようなガスをを用いるとパーティクルの発生量が低減するという効果がある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】本発明によれば、処理装置の内部のパーティクルを低減することができ、被処理体に対して安定したプラズマ処理を行うことができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.